

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302253

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) IntCl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/02	P T G		11/02	P T G

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-112005

(22) 出願日 平成7年(1995)5月10日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 田沼 敏弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【目的】 インクジェットプリンターのノズル部で目詰まりを起こすことなく、長時間の使用が可能であり、しかも耐候性が良好な記録物を得る。

【構成】 水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性インクジェット記録用インクであって、アミノ酸を0.1～10重量%含有するインクジェット記録用インク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性インクジェット記録用インクであって、アミノ酸を含有するインクジェット記録用インク。

【請求項 2】アミノ酸がインクジェット記録用インク中に 0.1～10 重量% 含有されている請求項 1 のインクジェット記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録用インクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、水性インクジェット記録用インクにおいて、染料の耐候性を改良するために、水溶性紫外線吸収剤を含有したインク組成物は知られている（特公昭 56-18151 号公報）。

【0003】しかし、この種の水性インクジェット記録用インクに対する耐候性への要求は一段と厳しくなっており、この水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクの耐候性は現状では十分とはいえない。また、この水溶性紫外線吸収剤によって耐候性を改善できる染料の種類も限られている。さらに、この水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクは、ノズル詰まりを起こすなど、連続噴射性に制限があるといった欠点も有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクジェット方式におけるノズルの目詰まりを生じさせず連続噴射特性に優れるとともに、従来技術で不十分であった耐候性をなお一層向上させたインクジェット記録用インクを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とする水性インクジェット記録用インクであって、アミノ酸を含有するインクジェット記録用インクを提供するものである。

【0006】本発明においてアミノ酸は、同一分子中にアミノ基とカルボン酸基を有する化合物である。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ などいずれのタイプのアミノ酸でもよい。アミノ酸には光学異性体が存在するものがあるが、本発明においては光学異性体による効果の差はなくいずれの異性体も、単独であるいはラセミ体で同様に使用することができる。

【0007】アミノ酸は、具体的には、グリシン、アラニン、バリン、 $\alpha$ -アミノ酪酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\beta$ -アラニン、タウリン、セリン、 $\epsilon$ -アミノ- $n$ -カプロン酸、ロイシン、フェニルアラニン、ノルロイシンが好ましい。特に、グリシン、アラニン、 $\epsilon$ -アミノ- $n$ -カプロン酸、ロイシン、フェニルアラニンは、水溶性でありインク中に容易に添加でき、かつ熱安定性も良好であるので好ましい。

【0008】アミノ酸は、1 種でも 2 種以上混合しても用いることができる。また、アミノ酸単独でも退色防止の効果をも有するが、チオシアン酸塩などと併用することにより退色防止効果もより大きくなる。

【0009】アミノ酸は、水溶性染料、湿潤剤および水を主成分とするインク組成物中に、好ましくは 0.1～10 重量% の範囲で含有させる。アミノ酸の使用量が少なすぎる場合は、退色防止効果が不十分になるおそれがあるので好ましくない。また逆に多すぎても染色性の低下と、析出物によるインクジェットノズルの目詰まりを生ずる傾向があるので同様に好ましくない。

【0010】また、アミノ酸として L-フェニルアラニン、L-ノルロイシン、L-ロイシンからなる群より選ばれる 1 種以上を用いる場合は、インクのにじみが抑制される効果も有するので好ましい。

【0011】本発明の水溶性インクジェット記録用インクに使用する水溶性染料としては、水に対する溶解性の良好なものがすべて用いられる。なお、アミノ酸の添加は、耐候性の弱い染料において、より強い添加効果が得られるという特長がある。

【0012】前記水溶性染料を具体的に挙げると、直接染料としては、C. I. Direct Black 2, 4, 9, 11, 14, 17, 19, 22, 27, 32, 36, 38, 41, 48, 49, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 78, 80, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 132, 146, 154, 194, C. I. Direct Yellow 1, 2, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 34, 39, 41, 42, 44, 48, 50, 51, 58, 72, 85, 86, 87, 88, 98, 100, 110, C. I. Direct Orange 6, 8, 10, 26, 29, 39, 41, 49, 51, 102, C. I. Direct Red 1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 47, 48, 51, 59, 62, 63, 73, 75, 77, 80, 81, 83, 84, 85, 90, 94, 99, 101, 108, 110, 145, 189, 197, 220, 224, 225, 226, 227, 230, C. I. Direct Violet 1, 7, 9, 12, 35, 48, 51, 90, 94, C. I. Direct Blue 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 34, 69, 70, 71, 72, 75, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 86, 90, 98, 106, 108, 110, 120, 123, 158, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 218, 236, 237, 239, 246, 258, C. I. Direct Green 1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64, C. I. Direct Brown 1A, 2, 6, 25, 27, 44, 58, 95, 100, 101, 106, 112, 173, 194, 195, 209, 210, 211, などが挙げられる。

【0013】酸性染料としては、C. I. Acid Black 1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31, 41, 48, 52, 58, 60, 63, 94, 107, 109, 112, 118, 119, 121, 122, 131, 155, 156, C. I. Acid Yellow 1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 44, 49, 53, 55, 59, 61, 71, 72, 76, 78, 99, 111, 114, 116, 122, 135, 161, 172, C. I. Acid Orange 7, 8, 10, 33, 56, 64, C. I. Acid Red 1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 26, 27, 30, 32, 34, 45, 37, 40, 42, 51, 52, 54, 57, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 108, 110, 111, 119, 129, 131, 133, 134, 135, 154, 155, 172, 176, 180, 184, 186, 187, 243, 249, 254, 256, 260, 289, 317, 318, C. I. Acid Violet 7, 11, 15, 34, 35, 41, 43, 49, 75, C. I. Acid Blue 1, 7, 9, 22, 23, 25, 27, 29, 4

0, 41, 43, 45, 49, 51, 53, 55, 56, 59, 62, 78, 80, 81, 83, 90, 92, 93, 102, 104, 111, 113, 117, 120, 124, 126, 145, 167, 171, 175, 183, 229, 234, 236、C. I. Acid Green 3, 12, 19, 27, 41, 9, 16, 20, 25, C. I. Acid Brown 4, 14、などが挙げられる。

【0014】塩基性染料としては、C. I. Basic Black 2, 8, C. I. Basic Yellow 1, 2, 11, 12, 14, 21, 32, 36、C. I. Basic Orange 2, 15, 21, 22, C. I. Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 37、C. I. Basic Violet 1, 3, 7, 10, 14、C. I. Basic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29, C. I. Basic Green 1, 4, C. I. Basic Brown 1, 12、などが挙げられる。

【0015】反応性染料としては、C. I. Reactive Black 1, 3, 5, 6, 8, 12, 14、C. I. Reactive Yellow 1, 2, 3, 13, 14, 15, 17、C. I. Reactive Orange 2, 5, 7, 16, 20, 24、C. I. Reactive Red 6, 7, 11, 12, 15, 17, 21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, 66、C. I. Reactive Violet 2, 4, 5, 8, 9、C. I. Reactive Blue 2, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37, 38, 40, 41, 71、C. I. Reactive Green 5, 7、C. I. Reactive Brown 1, 7, 16、などが挙げられる。

【0016】食用色素としては、C. I. Food Black 2、C. I. Food Yellow 3, 4, 5, C. I. Food Red 2, 3, 7, 9, 14, 52, 87, 92, 94, 102, 104, 105, 106, C. I. Food Violet 2、C. I. Food Blue 1, 2、C. I. Food Green 2, 3、などが挙げられる。

【0017】本発明において湿潤剤は、常温で液状のものを使用するのが好ましい。具体的には、多価アルコール類、例えばジエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールなど；多価アルコールのアルキルエーテル類およびその酢酸エステル類、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど；ヒドロキシアルキルホルムアミド類；およびN-ビニル-2-ピロリドンオリゴマーなどが好ましく用いられる。これらの湿潤剤は単独で、または混合して使用することが可能である。

【0018】本発明のインクジェット記録用インクは、\*

\*例えば、水溶性染料0.1~15重量%、湿潤剤5~40重量%、アミノ酸0.1~5重量%、残り水、となるように配合する。なお、水性インクジェット記録用インクは、インクジェット方式に使用される実用上の観点から、粘度が1.2~30センチポイズの範囲であり、不揮発成分が約50重量%以下の範囲であることが好ましい。さらに、インクのpHなどは幅広く変化可能であるが退色防止剤の種類とpHによっては、沈殿を生じることもあるので、適宜調整して用いることが好ましい。

【0019】本発明の水性インクジェット記録用インクには、さらに必要に応じて、水に可溶な溶剤、例えばジオキサン、アセトン、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのうちから1種もしくは2種以上を使用してもよい。必要があれば、さらに表面張力調整剤として、カチオン性界面活性剤、例えばアルキル硫酸エステルナトリウムなど；アニオン性界面活性剤、例えばアルキルピリジウム硫酸塩など；非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテルなど；あるいは両イオン性界面活性剤を使用してもよい。更に必要に応じて、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコールなどの粘度調整剤、デヒドロ酢酸ナトリウム、6-アセトキシ-2、4-ジメチル-m-ジオキサンなどの防カビ剤や防腐剤などを少量添加することもできる。また、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの酸素吸収剤を併用することもできる。

【0020】

【実施例】

例1~10

表1および表2に示す重量(単位g)で、インク原料を0.5時間以上撹拌混合し、各々の原料を水に溶解させた。ついで目開き1.2μmのメンブレンフィルター(ミリポア株式会社製)で加圧濾過し、水性インクジェット用インクを得た。

【0021】

【表1】

例	1	2	3	4	5
C. I. Food Black 2	1.5	1.5	1.5	0	0
C. I. Direct Blue 86	0	0	0	1.5	1.5
C. I. Direct Yellow 142	0	0	0	0	0
グリセリン	15	15	15	15	15
水	87	87	87	87	87
L-グリシン	3	0	0	0	3
DL-アラニン	0	3	0	0	0
L-ロイシン	0	0	0	0	0
ε-アミノ-n-カプロン酸	0	0	3	3	0

【0022】

50 【表2】

例	6	7	8	9	10
C. I. Food Black 2	0	0	0	0	0
C. I. Direct Blue 86	1.5	0	0	0	0
C. I. Direct Yellow 142	0	1.5	1.5	1.5	1.5
グリセリン	15	15	15	15	15
水	87	87	87	87	87
L-グリシン	0	0	0	3	0
DL-アラニン	3	0	0	0	3
L-ロイシン	0	3	0	0	0
$\epsilon$ -アミノ-n-カプロン酸	0	0	3	0	0

【0023】次に、これらの水性インクジェット組成物をインクジェット印刷用インクとして用いてオンデマンド方式インクジェットプリンターで連続印刷し、100時間後における記録状態、記録物の印字品位により、その連続噴射安定性を判定した。いずれも、連続噴射安定性は良好であった。

【0024】また耐候性については、印字サンプルを屋内で30日間暴露試験を行い、色差計（ミノルタカメラ株式会社製）で印字直後との色差を測定し、退色度から耐候性を評価した。退色度大、退色度中、退色度小の三段階で相対的に評価したところ、いずれも退色度小であった。

【0025】例11～13  
比較のために、表3に示す組成の水性インクジェット用インクを上記実施例と同様にして調製した。この比較例のインクジェット用インクにおいてはアミノ酸を用いておらず、これらの染料、グリセリンおよび水からなる組成物は、従来最も耐候性が良いと考えられる組成物であり、それらの配合割合は上記実施例における染料、グリセリンおよび水の配合割合と同様である。

【0026】

【表3】

例	11	12	13
C. I. Food Black 2	1.5	0	0
C. I. Direct Blue 86	0	1.5	0
C. I. Direct Yellow 142	0	0	1.5
グリセリン	15	15	15
水	87	87	87
L-グリシン	0	0	0
DL-アラニン	0	0	0
L-ロイシン	0	0	0
$\epsilon$ -アミノ-n-カプロン酸	0	0	0

【0027】得られたインクジェット用インクについ

て、上記実施例と同様な方法により、連続噴射安定性および耐候性、にじみ性を試験した。いずれのインクも連続噴射安定性は良好であった。例11は退色度中、例12および13は退色度大であった。

【0028】例14～16

表4に示す組成の水性インクジェット用インクを上記実施例と同様にして調製した。

【0029】

【表4】

例	14	15	16
C. I. Food Black 2	1.5	1.5	1.5
グリセリン	15	15	15
水	87	87	87
L-フェニルアラニン	3	0	0
L-ノルロイシン	0	3	0
L-ロイシン	0	0	3

【0030】このインクジェット用インクは、例1～10のインクと同様、連続噴射安定性が良好で、かつ、退色度小であった。さらに、にじみ防止性を確認するために、それぞれの印字サンプルを30℃、相対湿度80%の環境下で8時間放置した後、目視により観察したところ、いずれもにじみは認められなかった。

【0031】

40 【発明の効果】本発明のインクジェット記録用インクはインクジェット方式における噴射特性を全く損なうことなく良好な連続噴射安定性を有し、しかも記録物の耐候性も良いという優れた効果を有する。